



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003063895 A**(43) Date of publication of application: **05.03.03**

(51) Int. Cl

C30B 29/38
C30B 25/18
H01L 21/205
H01L 33/00
H01S 5/343

(21) Application number: **2001195389**(22) Date of filing: **27.06.01**(30) Priority: **13.06.01 JP 2001179264**(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **YAMADA TAKAO**
KIYOHISA HIROYUKI
NARITA JUNYA
MAEKAWA HITOSHI

(54) **NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND
 METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nitride semiconductor substrate having a good crystallinity and a low dislocation through suppressing contamination caused by oxidation and the adhesion of dusts, and also to provide a method for growing the same.

SOLUTION: The method for growing the nitride semiconductor substrate has a process for growing a first nitride semiconductor 2 on the substrate 1 and then forming recesses and protrusions on the first nitride semiconductor 2, and a process for forming cavities in the recess of the first nitride semiconductor 2 and forming a second nitride semiconductor 3 on the first nitride semiconductor 2.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

図1-a

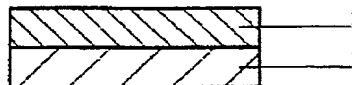


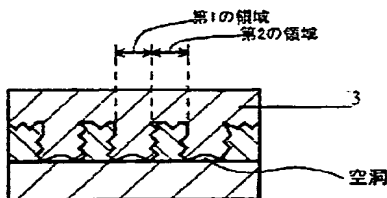
図1-b



図1-c



図1-d



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-63895
(P2003-63895A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 4 G 0 7 7
25/18		25/18	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 7 3
H 0 1 S 5/343	6 1 0	H 0 1 S 5/343	6 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-195389(P2001-195389)

(22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-179264(P2001-179264)

(32) 優先日 平成13年6月13日 (2001.6.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 山田 孝夫

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 清久 裕之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 成田 准也

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体基板、及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 酸化およびゴミの付着による汚染を抑制することにより結晶性が良好であり、かつ低転位である窒化物半導体基板、及びその成長方法を提供する。

【解決手段】 基板1上に、第1の窒化物半導体2を成長させ、第1の窒化物半導体2に凹凸を形成する工程と、気相成長させる反応装置内において、第1の窒化物半導体2の凹部に空洞を形成し、第1の窒化物半導体2上に第2の窒化物半導体3を形成させる工程とを有する窒化物半導体基板の成長方法とする。

図1-a

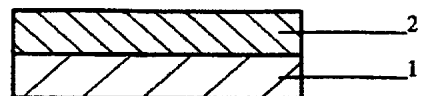


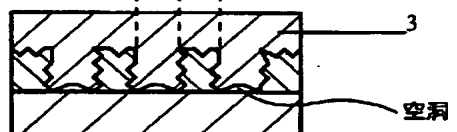
図1-b



図1-c



図1-d



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に窒化物半導体層を有する窒化物半導体基板であって、

基板上に、部分的に断面形状が凸型である空洞と、該凸型空洞の両横側に窒化物半導体核とを有し、該窒化物半導体核を成長起点とする窒化物半導体層の表面には転位密度 1×10^7 個/cm² 以下の低転位領域を有することを特徴とする窒化物半導体基板。

【請求項 2】 前記低転位領域は、前記凸型空洞の上部および前記窒化物半導体核の斜面領域上部であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 3】 前記凸型空洞の平面形状は、ストライプ状、ドット状、格子状、又は多角形状であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 4】 前記基板は、サファイア、スピネル、シリコン、又は炭化珪素であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体基板。

【請求項 5】 気相成長法を用いて、基板上に窒化物半導体を形成する窒化物半導体基板の成長方法であって、基板上に、第 1 の窒化物半導体を成長させ、該第 1 の窒化物半導体に凹凸を形成する工程と、その後、気相成長させる反応装置内において前記第 1 の窒化物半導体の凹部に空洞を形成し、第 1 の窒化物半導体上に第 2 の窒化物半導体を形成する工程とを有する窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 6】 前記第 2 の窒化物半導体の成長前、及び／又は成長時に、窒素原料の流量を低減させることを特徴とする請求項 5 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【請求項 7】 前記第 2 の窒化物半導体の成長前、及び／又は成長時に、窒素原料を一時的に流さないことを特徴とする請求項 5 に記載の窒化物半導体基板の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) の成長方法に関し、特に、窒化物半導体基板、及びその窒化物半導体の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、転位密度の低い窒化物半導体基板を製造するために、サファイア、スピネル、炭化ケイ素、Si のような窒化物半導体と異なる異種基板上に、窒化物半導体を横方向に選択成長させることにより、転位の少ない窒化物半導体を形成する方法 (ELOG (Epitaxially laterally overgrown GaN) 成長法) が種々検討されている。転位密度の低い窒化物半導体基板を製造することができれば、窒化物半導体素子を長寿命化することができる。

【0003】かかる ELOG 成長法として、例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L309-L312 には、サファイアの c 面

上に成長させた窒化物半導体上に SiO₂ 等のマスクを部分的 (例えばストライプ形状) に形成し、この上に窒化物半導体を成長させることにより、窒化物半導体を横方向に選択成長することが開示されている。SiO₂ 上には窒化物半導体が直接成長しないため、窒化物半導体の露出した領域を核として横方向に窒化物半導体が成長する。窒化物半導体の成長起点となる界面において発生した転位は、その成長と共に横方向には進行するが、縦方向には進行しないため、SiO₂ 上に低転位密度の窒化ガリウムを成長させることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記方法においては、SiO₂ 等の保護膜が、窒化物半導体の成長時に分解する場合があります。SiO₂ が分解すると、SiO₂ 上から窒化物半導体が異常成長したり、分解した Si や O 等が窒化物半導体に入り GaN を汚染したりして、結晶性の低下を招くことがある。一方、SiO₂ の分解を考慮して比較的低温で窒化物半導体を成長させると、窒化物半導体が良好な単結晶となりにくく、窒化物半導体層の結晶性が低下する。

【0005】そこで、本発明は、窒化物半導体の横方向の成長過程において、該窒化物半導体がエピタキシャル成長不可能な基板が露出していることによる上記問題点を解決し、結晶性の良好な窒化物半導体層を安定して形成することのできる窒化物半導体の成長方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記構成 (1) ~ (7) によって上記本発明の目的を達成することができる。

(1) 基板上に窒化物半導体層を有する窒化物半導体基板であって、基板上に、部分的に断面形状が凸型である空洞と、該凸型空洞の両横側に窒化物半導体核とを有し、該窒化物半導体核を成長起点とする窒化物半導体層の表面には転位密度 1×10^7 個/cm² 以下の低転位領域を有することを特徴とする窒化物半導体基板。

(2) 前記窒化物半導体基板において、前記低転位領域は、前記凸型空洞の上部および前記窒化物半導体核の斜面領域上部であることを特徴とする。

(3) 前記窒化物半導体基板において、前記凸型空洞の平面形状は、ストライプ状、ドット状、格子状、又は多角形状であることを特徴とする。

(4) 前記基板は、サファイア、スピネル、シリコン、又は炭化珪素であることを特徴とする。

(5) 気相成長法を用いて、基板上に窒化物半導体を形成する窒化物半導体基板の成長方法であって、基板上に、第 1 の窒化物半導体を成長させ、該第 1 の窒化物半導体に凹凸を形成する工程と、その後、気相成長させる反応装置内において前記第 1 の窒化物半導体の凹部に空洞を形成し、前記第 1 の窒化物半導体上に第 2 の窒化物

半導体を形成する工程とを有する。

(6) 前記窒化物半導体基板の成長方法において、前記第2の窒化物半導体の成長前、及び／または成長時に、窒素原料の流量を低減させることを特徴とする。

(7) 前記窒化物半導体基板の成長方法において、前記第2の窒化物半導体の成長前、及び／または成長時に、窒素原料を一時的に流さないことを特徴とする。

【0007】以上に示すように、本発明における窒化物半導体基板の成長方法としては、窒化物半導体に凹凸を形成後、気相成長させる反応装置内において、基板を露出させ、窒化物半導体の再成長時に空洞を形成する。この基板の露出部は、窒化物半導体の凹部が分解することにより形成されるものである。その後、前記凸部の窒化物半導体を核として窒化物半導体が再成長する。凹部と同時に凸部の窒化物半導体も分解があるものの、凹部に比べて厚膜であるために凸型形状として残り、再成長を行うことができる。この再成長は隣り合う凸型の窒化物半導体核を成長起点として第2の窒化物半導体を成長させるものであり、縦方向の成長だけでなく、該窒化物半導体核からの斜め方向、及び横方向への成長もする。そのため、窒化物半導体の成長と同時に転位も斜め方向や横方向に進み、転位同士がループを形成し集束する。この転位の集束は図1(d)に示す第1の領域の中央部である。また、第2の領域には縦方向に成長した転位が転位密度 1×10^8 個/cm²以上存在する。低転位領域としては、第1の領域において中央部を除いた範囲であり、転位の具体的数値としては転位密度 1×10^7 個/cm²以下である。

【0008】また、窒化物半導体の成長時の分解方法としては、気相成長における前記第2の窒化物半導体の成長時に、窒素原料の流量を低減させるか、又は一時的に流さないことにより分解を行う。MOCVD装置における窒化物半導体の成長であれば、窒素原料には、例えばアンモニアを使用する。そのため、このアンモニアの流量を低減させることにより窒化物半導体表面の分解を行う。これは、凹凸を形成した後の工程であり、分解により凹部に空洞を形成し、さらに基板を露出するか、又は凹部を深く形成し、凸部と凹部との高低差を設けることができる。その後、窒素原料の流量を第1の窒化物半導体と同程度に戻し、第2の窒化物半導体を成長させることで空洞を有する窒化物半導体基板を形成することができる。

【0009】このように、本発明では第1の窒化物半導体に凹凸を形成後は、反応装置内での連続反応でありウェハを反応装置から取り出すことはない。ドライエッチングやウェットエッチングによる凹凸を形成後に再成長を行う場合には、表面の酸化による劣化や、ゴミの付着による結晶特性の低下が心配されている。特に基板を露出させた後、再成長をさせる場合には基板と窒化物の成長界面を露出させたことによる該成長界面の劣化が発

生し、クラックや転位等の問題となる。しかしながら、本発明では、凹凸形成を全ての範囲においてドライエッチングやウェットエッチングだけで行うのではなく、反応装置内での分解を行うものであり、その後、第2の窒化物半導体の成長を行うものである。そのため、分解により基板を露出させたとしても、ウェハは窒化物半導体基板を形成するまでは反応装置から取り出す必要はなく、大気に触れることでの窒化物半導体の酸化やクラックの発生をなくすることができる。以上より、結晶性の良好な窒化物半導体基板を得ることができる。

【0010】また、この窒化物半導体基板は第1の窒化物半導体の凸部を窒化物半導体核として成長させ、転位を低減させることができる。これは、前記窒化物半導体核の表面である上面と側面からの窒化物半導体の成長により転位成長方向を曲げて転位同士がループを形成し、集束させるためである。そのためには窒化物半導体核の側面形状が階段形状や斜面形状をしていることが転位を容易に曲げられるため好ましい。以上より、基板と窒化物半導体との格子定数差や熱膨張係数差から生じた転位を大幅に低減することができる。具体的数値としては、転位密度が 1×10^6 個/cm²以下である低転位領域を形成する。また、前記凸型空間の平面形状は、特に限定するものではないが、ストライプ状、ドット状、格子状、又は多角形状であれば再成長により表面が平坦かつ鏡面である窒化物半導体基板を得ることができ好ましい。

【0011】本発明における基板としては、窒化物半導体がエピタキシャル成長して基板上に積層できるものである。また、この基板は1200℃程度の成長温度に耐えられるものでなければならない。さらに、窒化物半導体から成る単体基板を得るためには、この基板を除去する必要がある。そのため、基板を研削により除去する場合には、基板の裏面からの研削時に発生するクラックが少ないものが好ましい。これは、基板に発生したクラックが窒化物半導体まで伸びれば、窒化物半導体の特性低下や電流リークが発生するからである。またレーザー照射により基板を除去する場合、窒化物半導体を成長させた基板の裏面側からレーザーを照射することにより基板を除去する。これは、レーザー照射によるレーザー光が基板を透過することにより、基板と窒化物半導体との界面にエネルギーを有するため、界面での基板剥離ができるのである。そのため、基板としては、上記特性を有するサファイア、スピネル、シリコン、又は炭化珪素とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図を用いて本発明を詳細に説明する。

実施形態1. 本実施の形態においては、本発明に係る窒化物半導体基板について説明する。図1(a)～図1

(d)は、本発明における窒化物半導体基板の製造方法

の一例を段階的に示した模式図である。

【0013】図1(a)は基板1上に第1の窒化物半導体2を成長させたものである。この基板1としては、窒化物半導体基板や窒化物半導体と異なる異種基板が挙げられる。基板1が異種基板である場合には、C面、R面、及びA面のいずれかを主面とするサファイア(Al_2O_3)、スピネル($MgAl_2O_4$)のような絶縁性基板、SiC(6H、4H、3C)を用いることができる。その他にZnS、ZnO、GaAs、Si、または窒化物半導体と格子接合する酸化物基板等も用いることができる。

【0014】基板の主面からオフアングルした主面を有する異種基板について説明する。サファイア基板であれば、表面をステップ状にオフアングルした基板であり、ほぼ水平なテラス部分と、段差部分とを有している。テラス部分の表面凹凸は平均でおよそ0.5オングストローム、最大でおよそ2オングストローム程度に調整され、ほぼ規則正しく形成されている。一方、段差部分の高さはおよそ15オングストローム程度に調整されている。なおオフ角 θ としては、成長面の水平面に対して、 $0.1^\circ \sim 0.5^\circ$ 程度しか傾斜していない。このようなオフ角を有するステップ状部分は、基板全体に渡って連続して形成されていることが望ましいが、特に部分的に形成されていても良い。オフ角 θ とは、複数の段差の底部を結んだ直線と、最上層のステップの水平面との角度を指すものとする。ステップ段差は30オングストローム以下、さらに好ましくは25オングストローム以下、最も好ましくは20オングストローム以下にする。下限は2オングストローム以上が望ましい。

【0015】また、オフアングルのオフ角 θ が $0.01^\circ \sim 0.5^\circ$ 、好ましくは $0.05^\circ \sim 0.3^\circ$ であると、素子の寿命特性等が良好となるような表面モフォロジーの改質の点で好ましい。また(112-0)面[A面]を主面とするサファイアであるとき、前記凹凸のストライプ形状はそのサファイアの(11-02)面[R面]に対して垂直なストライプ形状を有していることが好ましく、また(111)面を主面とするスピネルであるとき、前記凹凸のストライプ形状はそのスピネルの(110)面に対して垂直なストライプ形状を有していることが好ましい。

【0016】サファイアC面上に窒化物半導体を選択成長させた場合、窒化物半導体は面内ではA面に対して平行な方向で成長しやすく、垂直な方向では成長しにくい傾向にある。従ってA面に対して垂直な方向でストライプを設けると、窒化物半導体核同士の間の窒化物半導体がつながって成長しやすくなり、結晶成長が容易に可能となる。更に、前記したように凹凸をストライプ形状とする場合にはウェハのオリフラ面に対する垂直方向から $0^\circ \sim 0.5^\circ$ の範囲委にずらして形成すると表面モフォロジーがよく、ピットが発生せず好ましい。

【0017】次に、A面を主面とするサファイア基板を用いた場合、上記C面を主面とする場合と同様に、例えばオリフラ面をR面とすると、R面に対して垂直方向(好ましくは、わずかにずらす)に、互いに平行なストライプを形成することにより、ストライプ幅方向に対して窒化物半導体が成長しやすい傾向にあるため、転位の少ない窒化物半導体を成長させることができる。基板1となる材料の好ましい形態について更に説明する。基板となる材料の主面をオフアングルさせた基板、さらにステップ状にオフアングルさせた基板を用いたほうが好ましい。オフアングルさせた基板を用いると、表面に3次元成長が見られず、ステップ成長があらわれ表面が平坦になり易い。更にステップ状にオフアングルされているサファイア基板のステップに沿う方向(段差方向)が、サファイアのA面に対して垂直に形成されていると、この窒化物半導体基板上にレーザ素子を形成した場合に窒化物半導体のステップ面がレーザの共振器方向と一致し、レーザ光が表面粗さにより乱反射されることが少なくなり好ましい。

【0018】また次に、スピネル($MgAl_2O_4$)に対しても、窒化物半導体の成長は異方性があり、窒化物半導体の成長面を(111)面とし、オリフラ面を(110)面とすると、窒化物半導体は(110)面に対して平行方向に成長しやすい傾向がある。従って、(110)面に対して垂直方向にストライプを形成すると窒化物半導体層と隣接する窒化物半導体同士が保護膜の上部でつながって、転位の少ない結晶を成長できる。

【0019】また、基板1上に形成する第1の窒化物半導体2を成長させる前に、基板1上に緩衝層としてバッファ層(図示されない)を薄膜であれば形成することもできる。バッファ層としては、 AlN 、 GaN 、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$)等が用いられる。バッファ層は $300^\circ C \sim 900^\circ C$ の温度で、膜厚10オングストローム $\sim 5 \mu m$ 、好ましくは10オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ で成長させる。また、バッファ層を多層膜で成長させてもよい。このバッファ層は基板1と第1の窒化物半導体2との格子定数を緩和する効果がある。そのため、第1の窒化物半導体を成長させる成長起点からの貫通転位の発生を低減させることができる。

【0020】第1の窒化物半導体2としては、次工程で凹凸を形成した後、さらに熱分解を行うことができる膜厚を有するものであり、具体的には膜厚 $2 \mu m$ 以上とする。この第1の窒化物半導体2は、一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x + y < 1$)で表すことができる。成長方法としては、MOCVD装置での成長であれば、成長温度を $1000^\circ C$ 以上で、原料にはIII族源にはTMG(トリメチルガリウム)やTMA(トリメチルアルミニウム)、TMI(トリメチルインジウム)等を用い、窒素源としてアン

モニアを用いることで窒化物半導体を形成する。また、ノンドープ、p型不純物ドープ、n型不純物ドープ、p型不純物とn型不純物を同時ドープしたものがある。これにより、後工程において基板をラッピング等により除去し、窒化物半導体の単体基板とした場合に、この基板除去面をn型窒化物半導体層、又はp型窒化物半導体層とすることができる。そのため、この基板の除去面にn電極、又はp電極を形成した半導体発光素子を形成することができる。

【0021】次に、図1(b)に示すように基板1上に形成した第1の窒化物半導体2に部分的に凹凸を形成する。ここでの凹凸形成は基板を露出させるのではなく、反応装置内において熱分解によって基板を露出できる程度にエッチングされていればよい。そのため、ここでのエッチング法としては特に限定せず、ドライエッチングやウェットエッチング等を行うことができる。

【0022】パターン形状の凹凸とするにはマスクを用い、凹凸を形成する。まず、第1の窒化物半導体2上にパターン上の保護膜を形成する。その後、エッチングにより第1の窒化物半導体2に凹凸を形成する。さらに、保護膜を除去することで、第1の窒化物半導体とする。保護膜としては、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物、窒化物、又はこれらの多層膜を用いることができる。また、この他に、1200℃以上の融点を有する金属であるタンゲステンやモリブデン等も保護膜とすることができる。

【0023】この保護膜の形成方法としては、CVD、スパッタリング及び、蒸着法を用い、保護膜を第1の窒化物半導体2上に成膜し、その後、レジストを塗布して、フォトリソグラフィによりマスクを所定のパターン形状であるストライプ状、ドット状、格子状、又は多角形状にするためにエッチングする。また、マスクの幅としては、ストライプ幅であれば5~50μmとし、格子幅も同様に5~50μmとできる。ここでの保護膜の開口部が第1の窒化物半導体2における凹部である。この開口部は広すぎれば、第2の窒化物半導体同士が合わさることができず、また狭すぎれば横方向に転位を曲げた範囲が狭くなり低転位領域をウェハー上に広範囲で得ることができない。そのため、開口部の幅としては上記に示す5~50μmが好ましい範囲である。以上により形成した第1の窒化物半導体の凸部と凹部との比は凹部を広くするものとする。これは、第1の窒化物半導体上に成長させる第2の窒化物半導体において、前記凹部上は窒化物半導体が横方向成長している領域であり、低欠陥領域となる。そのため、この領域を広範囲で形成することが望ましいためである。

【0024】その後、エッチングにより凹凸を形成した後、マスクを除去する。第1の窒化物半導体2の膜厚としては、窒化物半導体核を形成できる膜厚であればよく3μm以上とする。例えば、第1の窒化物半導体2の膜

厚が10μmであれば、8μm程度のエッチングが必要である。後工程において、窒化物半導体の分解による基板露出をするのであれば、第1の窒化物半導体2の凹部の膜厚が2μm以下、好ましくは0.5μm以下である。これは、反応装置内での分解時間を短時間とするためである。以上よりエッチングの深さではなく、凹部の膜厚が2μm以下、好ましくは0.5μm以下とする。

【0025】また、保護膜の平面形状を多角形状、または多角形状抜きとすれば、第2の窒化物半導体3の成長時に転位を多角形の中心部に集束させることができる。例えば、保護膜が六角形とした場合、ウェハー上に転位が点在することとなる。このように基板の表面上に転位を均等に散らすことができれば、基板と窒化物半導体との歪みにより発生する反りを大幅に緩和することができる。その他、保護膜の平面形状が円形であっても同様の効果を有する。

【0026】次に、ウェハーを反応装置に移動させ、空洞を有する第2の窒化物半導体3の成長を行う。まず、ウェハーを反応装置に準備する。ここで、第1の窒化物半導体2を分解させるには、分解条件としては、第2の窒化物半導体の成長時に、窒素原料の流量を低減させるか、又は一時的に流さないことである。反応装置がMOCVD装置である場合には、窒素源であるアンモニアの流量を低減させる。具体的には毎分当たりのアンモニアの流量を8リットル以下、好ましくは4リットル以下とし、最も好ましくは毎分当たりの流量を0.1リットルとする。アンモニアの流量が少なければ、分解は促進されるが流すのを止めれば表面がメタル化してしまう。そのため、上記に示す一時的とは1分以下とする。この範囲であれば分解のみ起こりメタル化することもない。この条件により、第1の窒化物半導体2の分解が促進される。以上により、第1の窒化物半導体2の凹部底面が除去され図1(c)に示すように基板が露出する。その後、成長条件を第1の窒化物半導体2と同様に第2の窒化物半導体3を成長させることで図1(d)に示すような表面が平坦である窒化物半導体基板を得ることができる。ここで、第1の領域を低転位領域とする。また第2の領域は転位が多く、後工程においてレーザ素子を形成することは困難である。

【0027】この第2の窒化物半導体3としては、一般式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq X < 1$, $0 \leq Y < 1$, $0 \leq X+Y < 1$) で表すことができる。また、ノンドープ、p型不純物ドープ、n型不純物ドープ、p型不純物とn型不純物を同時ドープしたものが挙げられる。第2の窒化物半導体3は、第1の窒化物半導体2上の成長であると同時に、図1(d)における第1の領域は空間部上の成長でもある。そのため、保護膜上での連続成長で窒化物半導体の平坦面を形成するELO法では選択性が低いために用いることができなかった $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を用いることもできる。以上

により、転位が低減された窒化物半導体基板とすることができる。

【0028】実施形態2. 実施形態1において、第1の窒化物半導体に凹凸を形成後、反応装置内において分解をさせる工程で基板を露出させないで、第2の窒化物半導体を再成長させるものである。その他の条件は実施形態1と同様とする。実施形態2における窒化物半導体基板の断面図を図2に示す。また、実施形態1及び2における平面図を図3に示す。ここで得られる窒化物半導体基板も窒化物半導体層の表面の転位密度が 1×10^7 個/cm²以下となる低転位領域を有する窒化物半導体基板である。

【0029】実施形態1または実施形態2において、窒化物半導体基板を形成した後、この平坦化された窒化物半導体基板上に窒化物半導体素子を成長させる。例えば、上記で得られた窒化物半導体基板の表面上に、n-コンタクト層、クラック防止層、n-クラッド層、n-光ガイド層、量子井戸構造から成る活性層、キャップ層、p-光ガイド層、p-クラッド層、p-コンタクト層と積層し、窒化物半導体レーザ素子とする。

【0030】n-コンタクト層としては、TMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、成長温度を1000℃～1050℃でSiドープの $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を膜厚5μmで成長させる。クラック防止層としては、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、アンモニアを用い、温度を1000℃以下にして $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を膜厚0.15μmで成長させる。n-クラッド層としては、成長温度を1000℃以上にして、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) より成るA層、シランガスをドープしたSiを 1×10^{18} /cm³～ 5×10^{19} /cm³ドープしたGaNよりなるB層をそれぞれ10～100Åの膜厚で5～200回繰り返して積層し、総膜厚1μmの超格子多層膜とする。n-光ガイド層は、同温でアンドープのGaNを膜厚0.15μmで成長させる。

【0031】活性層は、シランガスをドープした $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を障壁層(B)、アンドープの $In_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を井戸層(W)として、障壁層を140Å、井戸層を40Åとして、(B)/(W)/(B)/(W)～(B)として総膜厚を約500Åの多重量子井戸構造(MQW)とする。また、上記に示す順に積層し、最終障壁層をノンドープ、又は他の障壁層よりも厚膜で形成することで寿命特性を向上することができる。

【0032】キャップ層には不純物ガスとしてCp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを約 1×10^{18} /cm³～ 5×10^{19} /cm³ドープ

した $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) を膜厚100Åで成長させる。p-光ガイド層としては、成長温度を約1000℃とし、アンドープGaNを膜厚0.15μmで成長させる。続いて、1000℃でアンドープの $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X < 1$) より成るA層、MgドープGaNより成るB層をそれぞれ10～100Åで成長させ、この積層を5～100回繰り返して行い、総膜厚を約0.5μmで成長させる。p-コンタクト層としてはMgドープのGaNで、膜厚が約150Åとする。

10 【0033】以上により、得られた窒化物半導体の単体基板上に成長させた窒化物半導体素子は室温においてしきい値2.8kA/cm²、5～70mWの出力において発振波長405nmの連続発振が得られる。レーザ素子を形成後、リッジを形成し、絶縁保護膜、p型電極、及びn型電極、さらにパッド電極を前記両電極に形成する。このレーザ素子の素子寿命は、1000時間以上を示し、30000時間を越えるものも提供できる。さらに、本発明により得られる窒化物半導体基板から単体基板は容易に得ることができる。これは、異種基板との成長界面は第1の窒化物半導体の転位密度が多い柱（第2の領域）のみだからである。そのため、基板を研削やラッピング、その他に電子線や電磁波照射によって除去することが可能となる。単体基板は電極の対極構造を可能とし、p型電極とn型電極とを対極面に形成することができる。

30 【0034】本発明において、窒化物半導体の一般式としては、 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 \leq X < 1$, $0 \leq Y < 1$, $0 \leq X+Y < 1$) で表される。また、III族元素にBを用いたり、V族元素であるNの一部をAs、Pで置換した混晶物を用いることができる。

【0035】本発明の窒化物半導体を成長させる方法としては、MOCVD（有機金属化学気相成長法）の他に、HVPE（ハライド気相成長法）、MBE（分子線エビタキシー法）等、窒化物半導体を成長させるのに公知である方法を適用することができる。

【0036】また、窒化物半導体の成長時に用いるn型不純物としては、具体的にはSi、Ge、Sn、S、O、Ti、Zr等のIV族、若しくはVI族元素を用いることができ、p型不純物としては、Be、Zn、Mn、Cr、Mg、Ca等が挙げられる。また、第2の窒化物半導体層を成長させるとき、n型導電性を得るには良好なオーミック性を確保する必要がある。それにはn型不純物は、 5×10^{16} /cm³～ 5×10^{21} /cm³の範囲でドープすることが好ましい。又は、窒化物半導体の原料となるIII族とV族の成分のモル比（III/Vのモル比）を調整して成長させる等により、横方向の成長を縦方向の成長に比べて促進させ転位を低減させる点で好ましく、さらに窒化物半導体の表面の面状態を良好にする点で好ましい。

50 【0037】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれに限定されない。

【実施例1】C面を主面とし、オリフラ面をA面とする2インチφのサファイア基板を基板1に用い、このサファイア基板1を反応容器内にセットし、温度を510℃にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板1上にMOCVD法により、GaNよりなるバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0038】次に、温度を1050℃にしてMOCVD法により、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アンドープの窒化ガリウムよりなる第1の窒化物半導体2を5μmの膜厚で成長させる。ここでのアンモニアは4.0リットル/分で流す。

【0039】次に、MOCVD装置からウェハーを取り出し、CVD装置に移す。CVD法により、SiO₂保護膜を膜厚0.5μmで成膜し、10μm間隔のストライプ形状とする。さらに、この保護膜をマスクとしてエッチングにより第1の窒化物半導体2に凹凸を形成する。ここで凹部の膜厚は0.5μmとする。次に、ドライエッチングである等方性エッチングにより、温度120℃で、エッチングガスに酸素、CF₄を用い、SiO₂保護膜を取り除く。

【0040】この凹凸を形成した第1の窒化物半導体2を再度、MOCVD装置に移動させ、第2の窒化物半導体3を成長させる。まず、凹部の分解を行うために成長温度を1050℃でアンモニアの流量を0.1リットル/分をして1時間反応させる。ここで、凹部の窒化物半導体は分解され基板を露出する。

【0041】次に、アンモニアの流量を4.0リットル/分、TMGを140ccとすることで第2の窒化物半導体3を膜厚15μmで形成する。ここで得られる窒化物半導体基板は表面が鏡面であり平坦な基板である。第1の窒化物半導体の凹部は基板形成後は空洞となり、窒化物半導体基板に生じる反りを抑制することができる。

【0042】以上により得られた窒化物半導体基板の表面を、CL（カソードルミネセンス）により観測すると、第1の窒化物半導体の凸部には転位が見られるが、前記空洞上部は転位が $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下の低欠陥領域となる。

【0043】【実施例2】C面を主面とし、オリフラ面をA面とする2インチφのサファイア基板を基板1に用い、このサファイア基板1を反応容器内にセットし、温度を510℃にして、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板1上にMOCVD法により、GaNよりなるバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0044】次に、温度を1050℃にしてMOCVD法により、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、アン

ドープの窒化ガリウムよりなる第1の窒化物半導体2を5μmの膜厚で成長させる。ここでのアンモニアは4.0リットル/分で流す。

【0045】次に、MOCVD装置からウェハーを取り出し、CVD装置に移す。CVD法により、SiO₂保護膜を膜厚0.5μmで成膜し、10μm間隔のストライプ形状とする。さらに、この保護膜をマスクとしてエッチングにより第1の窒化物半導体2に凹凸を形成する。ここで凹部の膜厚は0.5μmとする。次に、ドライエッチングである等方性エッチングにより、温度120℃で、エッチングガスに酸素、CF₄を用い、SiO₂保護膜を取り除く。

【0046】この凹凸を形成した第1の窒化物半導体2を再度、MOCVD装置に移動させ、第2の窒化物半導体3を成長させる。まず、凹部の分解を行うために成長温度を1050℃でアンモニアの流量を0.1リットル/分をして1時間反応させる。ここで、凹部の窒化物半導体は分解され基板を露出する。

【0047】次に、アンモニアの流量を4.0リットル/分、TMGを140ccとし、Mgを $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内でドーピングすることで横方向成長を促進させ、第2の窒化物半導体3を膜厚10μmで形成する。ここで得られる窒化物半導体基板は実施例1と同様に表面が鏡面であり平坦な基板とすることができる。

【0048】以上により得られた窒化物半導体基板の表面を、CL（カソードルミネセンス）により観測すると、第1の窒化物半導体の凸部には転位が見られるが、前記空洞上部は転位が $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下の低欠陥領域となる。

【0049】【実施例3】上記実施例1において、第2の窒化物半導体の成長時にSiを $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内でドーピングする以外は同様の条件として窒化物半導体基板を成長させる。ここで得られる窒化物半導体基板はサファイアを研削除去することにより窒化物半導体から成るn型を示す単体基板となる。この単体基板の表面の低転位領域は $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下とすることができる。

【0050】【実施例4】上記実施例1において、第2の窒化物半導体の成長時にSiを実施例3における範囲内でドーピングし、Mgを実施例2における範囲内でドーピングする以外は実施例1と同様の条件として窒化物半導体基板を成長させる。ここで得られる窒化物半導体基板の表面における低転位領域は単位面積あたりの転位密度を $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下とすることができる。

【0051】【実施例5】上記実施例1で得られた窒化物半導体基板上に窒化物半導体から成るレーザ素子を図4に示すようにp型電極とn型電極とを同一面上に形成する。

【0052】（アンドープn型コンタクト層201）ま

ず、窒化物半導体基板をMOCVD装置の反応容器内にセットし、1050℃で窒化物半導体に、TMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、アンモニアを用い、 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるアンドープn型コンタクト層201を1μmの膜厚で成長させる。この層は、Ga₂Nからなる窒化物半導体基板とn型コンタクト層をはじめとする半導体素子との間で、緩衝層としての機能を有する。

【0053】（n型コンタクト層202）次に得られたバッファ層101上にTMG、TMA、アンモニア、不純物ガスとしてシランガスを用い、1050℃でSiドープした $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるn型コンタクト層202を4μmの膜厚で成長させる。

【0054】（クラック防止層203）次に、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、アンモニアを用い、温度を900℃にして $\text{In}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ よりなるクラック防止層203を0.15μmの膜厚で成長させる。なお、このクラック防止層は省略可能である。

【0055】（n型クラッド層204）次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いて、TMAを止め、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGa₂NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させる。この操作を200回繰り返してA層とB層との積層構造とし、総膜厚1μmの多層膜（超格子構造）よりなるn型クラッド層を成長させる。

【0056】（n型ガイド層205）次に、同様の温度で、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa₂Nよりなるn型ガイド層205を0.15μmの膜厚で成長させる。このn型ガイド層205は、n型不純物をドープしてもよい。

【0057】（活性層206）次に、温度を900℃にし、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなる障壁層を140Åの膜厚、シランガスを止め、アンドープの $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ よりなる井戸層を40Åの膜厚で、障壁層／井戸層／障壁層／井戸層の順に積層し、最後に障壁層として、TMI、TMG及びアンモニアを用い、アンドープの $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を成長させる。活性層206は、総膜厚500Åの多重量子井戸構造（MQW）となる。

【0058】（p型電子閉じ込め層207）次に、活性層と同じ温度で、原料ガスにTMA、TMG及びアンモニアを用い、不純物ガスとしてCp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ よりなるp型電子閉じ込め層207を100Åの膜厚で成長させ

る。

【0059】（p型ガイド層208）次に、温度を1050℃にして、原料ガスにTMG及びアンモニアを用い、アンドープのGa₂Nよりなるp型ガイド層208を0.15μmの膜厚で成長させる。このp型ガイド層は、p型不純物をドープしてもよい。

【0060】（p型クラッド層209）次に、1050℃でアンドープ $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ よりなるA層を25Åの膜厚で成長させ、続いてTMAを止め、Cp₂Mgを用いて、MgドープGa₂NよりなるB層を25Åの膜厚で成長させ、それを90回繰り返して総膜厚0.45μmの超格子層よりなるp型クラッド層209を成長させる。p型クラッド層は、Ga₂NとAlGa₂Nとを積層した超格子構造とする。p型クラッド層109を超格子構造とすることによって、クラッド層全体のAl混晶比を上げることができるので、クラッド層自体の屈折率が小さくなり、さらにバンドギャップエネルギーが大きくなるので、しきい値を低下させる上で非常に有効である。

【0061】（p型コンタクト層210）最後に、1050℃で、p型クラッド層209の上に、TMG、アンモニア、Cp₂Mgを用い、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型Ga₂Nよりなるp型コンタクト層210を150Åの膜厚で成長させる。反応終了後、反応容器内において、ウェハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0062】アニーリング後、窒化物半導体レーザ素子を積層させた窒化物半導体基板を反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面にSiO₂よりなる保護膜を形成して、RIE（反応性イオンエッチング）を用いてCF₄ガスによりエッチングすることにより、ストライプ状の導波路領域としてリッジストライプを形成する。

【0063】次にリッジストライプ形成後、Zr酸化物（主としてZrO₂）よりなる絶縁保護膜を、エッチングにより露出したp型ガイド層208上に0.5μmの膜厚で形成する。

【0064】p型コンタクト層上にp型電極をNiとAuより形成し、また、p型電極と平行してn型コンタクト層上にTiとAlよりn型電極を形成する。電極形成後、基板の裏面をスクライブして、ストライプ状のp型電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面にSiO₂、TiO₂、Nb₂O₅（酸化ニオブ）等からなる共振器ミラーを成膜する。その後、p型電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとする。

【0065】次に、SiO₂とTiO₂よりなる誘電体多層膜を設けた後、p型電極上にはRhO/Pt/Au（3000Å-1500Å-6000Å）よりなるパット電極、及びn型電極上にはNi-Ti-Au（1000Å-1000Å-8000Å）よりなるパット電極を

それぞれ設けた。この時、共振器面（反射面側）にも SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜が設けられている。

【0066】以上のようにして得られたレーザ素子は、室温においてしきい値 2.8 kA/cm^2 、 30 mW の出力において発振波長 405 nm の連続発振のレーザ素子が得られる。得られるレーザ素子の素子寿命は、 5000 時間以上が期待できる。

【0067】〔実施例6〕上記実施例3で得られた窒化物半導体から成る単体基板上に窒化物半導体から成るレーザ素子を形成する。ここで、前記窒化物半導体基板上に形成するレーザ素子は実施例5と同様とする。

【0068】p型コンタクト層110を成長させ、反応終了後、反応容器内において、基板を窒素雰囲気中、 700°C でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0069】アニーリング後、窒化物半導体レーザ素子を積層させたGa_{0.5}Nから成る単体基板を反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面に SiO_2 よりなる保護膜を形成して、RIE（反応性イオンエッチング）を用いて CF_4 ガスによりエッチングすることにより、ストライプ状の導波路領域としてリッジストライプを形成する。

【0070】次にリッジストライプ形成後、Zr酸化物（主として ZrO_2 ）よりなる絶縁保護膜を、エッチングにより露出したp型ガイド層108上に $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で形成する。

【0071】p型コンタクト層上にp型電極をNiとAuより形成する。その後、p型電極と対極するように裏面となる第1の窒化ガリウム系化合物半導体層にはTiとAlよりn型電極を形成する。このp型電極は、リッジ上にストライプ形成されており、同じくストライプ形成されているn型電極とは対極であり平行な方向で形成する。

【0072】電極形成後、n型電極側をスクライプして、ストライプ状のp型電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面に SiO_2 、 TiO_2 等からなる共振器ミラーを成膜する。その後、p型電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとする。

【0073】次に、 SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜を設けた後、p型電極上には $\text{RhO}/\text{Pt}/\text{Au}$ ($3000 \text{ \AA} - 1500 \text{ \AA} - 6000 \text{ \AA}$)、n型電極上に Ni-Ti-Au ($1000 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA} - 8000 \text{ \AA}$) よりなるパッド電極をそれぞれ設けた。この時、

共振器面（反射面側）にも SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体多層膜が設けられている。

【0074】以上のようにして得られたレーザ素子は、図5に示すものであり、室温においてしきい値 2.8 kA/cm^2 、 $5 \sim 60 \text{ mW}$ の出力において発振波長 405 nm の連続発振のレーザ素子が得られる。得られるレーザ素子の素子寿命は、 $1000 \sim 30000$ 時間が期待できる。

【0075】

10 【発明の効果】以上に示すように、本発明によれば、結晶性の劣化等を抑制した低転位の窒化物半導体基板を提供することができる。また、基板を除去することにより窒化物から成る単体基板とすることもできるため、裏面電極構造を可能とし、工程の簡略化による歩留まり向上、放熱性の向上が期待できる。そのため、寿命特性等の素子性能が良好な窒化物半導体が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)から(d)は、本発明の製造方法を模式的に示す工程断面図である。

20 【図2】図2は、本発明の一実施形態を示す模式的断面図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態を示す平面図である。

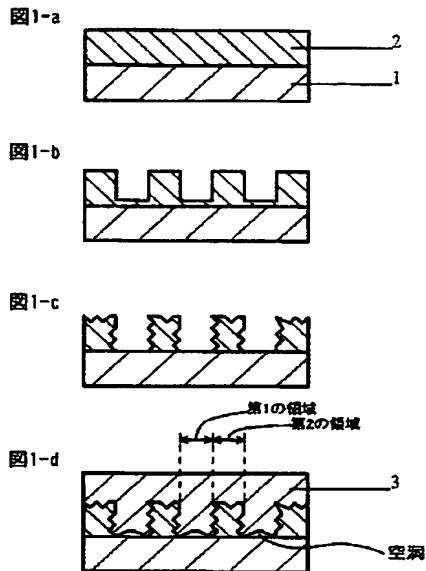
【図4】本発明の一実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子構造を示す模式断面図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る窒化物半導体レーザ素子構造を示す模式断面図である。

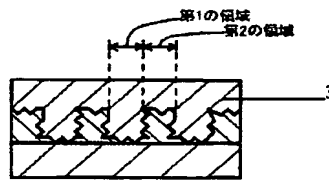
【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・第1の窒化物半導体
- 3・・・第2の窒化物半導体
- 101・・・第1の領域
- 102・・・第2の領域
- 201・・・アンドープn型コンタクト層
- 202・・・n型コンタクト層
- 203・・・クラック防止層
- 204・・・n型クラッド層
- 205・・・n型ガイド層
- 206・・・活性層
- 40 207・・・p型電子閉じ込め層
- 208・・・p型ガイド層
- 209・・・p型クラッド層
- 210・・・p型コンタクト層

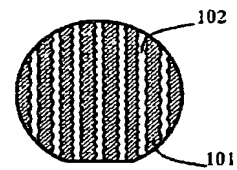
【図 1】



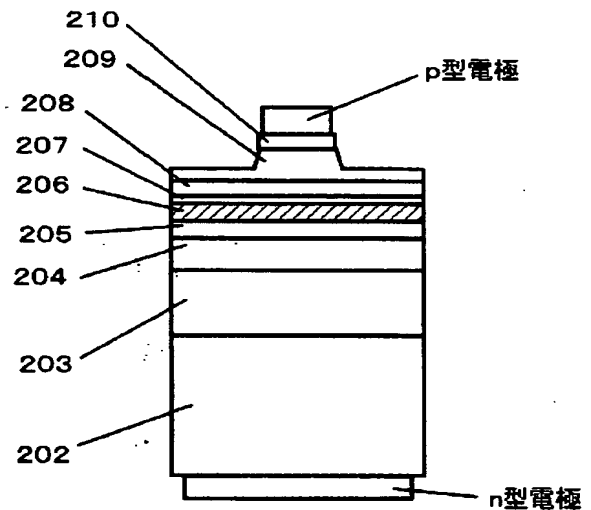
【図 2】



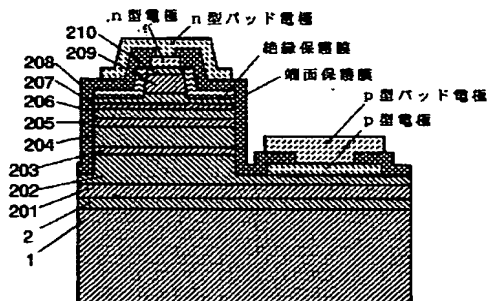
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 前川 仁志
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 AB01 BE11 DB08 EE05
EF03 TB05 TC13 TC17
5F041 AA43 CA05 CA40 CA65 CA74
CA82
5F045 AA05 AB14 AB17 AB18 AC08
AC12 AF02 AF03 AF09 EE17
HA02 HA12
5F073 AA13 AA45 AA51 AA74 AA83
CA07 CB05 CB20 CB22 EA28